

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—47571

⑥ Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号

厅内整理番号
6793—4K

④ 公開 昭和56年(1981)4月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ Mo の腐蝕液

⑦ 発明者 岡林秀和
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内
⑧ 出願人 日本電気株式会社
東京都港区芝5丁目33番1号
⑨ 代理人 弁理士 内原晋
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

TITLE: Selective molybdenum etching soln. - contains iodic acid and solvent

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
NIPPON ELECTRIC CO	NIDE

PRIORITY-DATA: 1979JP-0124969 (September 28, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>56047571</u> A	April 30, 1981	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C23F 1/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP56047571A
BASIC-ABSTRACT:

Mo etching soln. (I) is used for chemically etching some portions of a thin Mo film (layer) on a Si wafer or other semiconductor to form a desired Mo pattern. It has high etching velocity and properties undesired portions of the Mo film is coated with resist.

(I) comprises 0.1-5wt.% iodic acid and solvent e.g. H₂O, ammonium water, methyl alcohol, ethylene glycol, phenol or other organic solvent.

A Mo layer is etched by this etchant, but a Si, SiO₂, Si₃N₄ and photo-resist coating is not etched. Contamination of moving ions on the etched Mo layer is prevented.

TITLE-TERMS: SELECT MOLYBDENUM ETCH SOLUTION CONTAIN IODIC ACID SOLVENT

DERWENT-CLASS: L03 M14

CPI-CODES: L03-D03C; M14-A;

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—47571

⑬ Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号

厅内整理番号
6793—4K

⑭ 公開 昭和56年(1981)4月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ Moの腐蝕液

⑯ 特 願 昭54—124969

⑰ 出 願 昭54(1979)9月28日

⑱ 発 明 者 鈴口行平

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑲ 発 明 者 岡林秀和

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑳ 出 願 人 日本電気株式会社

東京都港区芝5丁目33番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内原晋

明 講 書

発明の名称 Moの腐蝕液

特許請求の範囲

元素Mを含むことを特徴とするMoの腐蝕液。

発明の詳細な説明

本発明はMoの表面や隙間を微細な形状にパターンするなど所要微細加工用の腐蝕液に関するものである。

現在、最も微細加工技術を駆使している産業の代表格はエレクトロニクス産業であろう。例えば半導体および半導体素子構造等の電極や配線材料あるいは抵抗体として用いる金属あるいは金属間化合物を微細加工する場合、所謂等离子刻印法等を用いて、レジストと一緒に呼ばれる有機ポリマーを含んだ重科で必要な部分を残し、露出させた不需要な部分を腐蝕液に対して選択的に除去し、必要な部位、例えば電極や配線にしようとする部分

を残す方法が採られている。

以上のような場合に用いられる腐蝕液に必要な成膜としては、

① 加工すべき材料で構成した所要の部位のみを腐蝕しそれ以外の材料で構成された所要外の部位は腐蝕しないこと、

② 必要な部分を残っているレジストを腐蝕しないこと、

③ 腐蝕速度が大きく、時間がかからないこと、

④ 腐蝕液の取り扱いが簡単で、腐液処理設備等に費用がかからないこと、

⑤ 所定の微細な寸法に加工でき、切れ具合がよいこと、

⑥ 腐蝕液を用いて加工された金属を電極や配線として有する半導体装置の不安定性の要因となる可動イオン等の汚染がないこと、
等が考えられる。

Moは結晶粒径が小さく、微細加工に適しており、また比抵抗が多結晶シリコンなどに比べて小さく配線の低抵抗化が可能であることから、半導

(1)

(2)

体および半導体集積回路等の微細化、高速化に適した素材であり、現在幅広くその実用化が研究されている。しかしながら、従来前述したような機能をすべて満足する腐蝕液は存在しなかった。

すなわち、従来、当該腐蝕液としては、フェリシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]$) を主成分とするフェリシアン化カリウム-水酸化カリウム混液あるいはフェリシアン化カリウム-ジュウ酸アンモニウム混液、あるいは過酸化水素 (H_2O_2) を主成分とする過酸化水素-アンモニア混液等が広く利用されてきた。

フェリシアン化カリウムを主成分とする腐蝕液は、

- (1) 腐蝕速度が小さい、
- (2) シアン化合物であるために 1ppm 以下の工場廃水規制あるいは、0.1 ppm 以下の環境基準を満足する廃液処理設備が必要となり、工業的に当該腐蝕液を用いるには費用がかかり過ぎること、
- (3) アルカリメタルのシアン化合物であるために、MOS 集積回路等の不安定性の原因となる可

(3)

5

10

15

20

5

10

15

20

動イオンの汚染がある、

等々の問題があった。特に(3)に関しては、このような可動イオンとして Na^+ イオンや K^+ イオンが原因となっていることは周知であるにもかかわらず、 K^+ イオンが当該腐蝕液の構成物質の一つである点がまず問題である。また K の純度は、現在 99.99% が純度であり、その不純物として混入しているものは同じ Ia 族元素である Na や Cs が主なものである。このため Na^+ イオンも腐蝕液中にかなり含有しており、可動イオンの汚染の一因となっている。従って当該腐蝕液を半導体集積回路等に用いられる Mo の腐蝕に使用するのは好ましくない。

また過酸化水素を主成分とする腐蝕液においては Mo を腐蝕させて除去した部分と、Mo を残した部分との側面の凹凸が激しく、また所定の寸法に加工することが困難であるという欠点を有している。

また、一方上記のような腐蝕液による湿式の加工とは別に真空放電により、 CF_4 等の気体を活性

(4)

1

1

2

5

1

1

20

で使用する等々の工夫をすることになるが、この風度調節にはかなりの手間がかかる。またレジストの密着性が悪くなることがあったりして、適当な腐蝕液であるとは言い難い。

本発明は、前述した缺點を補足する、Mo の腐蝕液を提供することを目的とする。

本発明の腐蝕液は、次系膜を含むことを特徴としたものであり、その含み方すなわち構成については特定位を要しない。ただ含まれた次系膜自身を犠牲し得ない形のものに変質させてしまう構造であってはならない。これらの観点から構成として適当なものの一例を示すれば、水、アンモニア水溶液、アルコール類の水溶液、その他の干渉干渉は水と過度を作る有機溶剤類、などが良い構成を示す。

以下本発明の実施の一例を具体的に記載する。

直径 2 インチのシリコンの表面に厚さが約 1000 Å の SiO₂ 膜をつけ、その上に Mo を約 3000 Å の厚さに堆積した。その後 Mo 壁面にレジストを接着し真空封入法でバーニングして形成



(6)

化させ、その活性化した気体で Mo を腐蝕加工するという乾式のプラズマエッチングの研究が従来から盛んに行われている。こうしたプラズマエッチングによる加工は、切れ具合いもよく、洗浄等の処理も省け、工程も簡単になるという利点を有するが、一方では、均一性が悪いことや、選択比の問題、さらには処理能力が小さいことなど現在まだ多くの改良の余地が残されている。

以上のことから、Mo に対するすぐれた腐蝕液の開発が望まれている。

一般的に言って、Mo は酸化剤に対して不敏感を作らず、比較的容易に酸化剤で腐蝕することが可能である。従って前述した機能を満足する腐蝕液の開発は適當な酸化剤を選ぶことにあると言つてよい。しかしこの仕事は一見容易に見えて実はかなり困難な仕事である。例えば酸化力の強い硝酸等の酸化剤は、確かに腐蝕速度は大きいが、切れ具合いは決して良くない。また酸化力の弱いリン酸等の酸化剤は、腐蝕速度が小さい。したがつて腐蝕速度を大きくしようとなれば例えば高溫

(5)

した。0.03～1.0重量%の水溶性カリウム及び水40対エチルアルコール1の混合溶液に炭素繊維晶を溶かして0.03～1.0重量%の炭素成のエチルアルコール溶液を作り、被試験腐蝕液とした。これらの被試験腐蝕液は、Si基板、 SiO_2 膜およびレジスト等の腐蝕したくない材料を腐蝕せず、前記6つの必要な機能における①②は完全に満足した。こうして得た被試験腐蝕液の一例及び従来の代表的な腐蝕液の中から典型的な組成の腐蝕液についてその腐蝕速度を測定したので、その一例を次表に示す。

組成	フェリシアン化カリウム 2.4重量% レジストアセト酸 0.01重量%	過酸化水素 0.1重量% アンモニア水 0.05重量%	炭素繊維 0.1重量% (水40:エチルアルコール1)
腐蝕速度 (Å/分)	約800Å/分	約1000Å/分	約1000Å/分

第1図は各腐蝕液の一例について速度30℃における腐蝕速度の主成分重量%依存性を示したものである。図中に斜線を施して1と示した領域が本発明による炭素繊維を含むものであり、2及び3はそれぞれ主成分が過酸化水素、フェリシアン化

(7)

5

10

15

20

繊維の最も太い所と最も細く切れた所との差である。CDを10μmとするとN=15である。

上記のようにして、各腐蝕液の切れ具合を評価すると第4図になる。第4図において15は本発明による炭素繊維系の腐蝕液、16は従来の過酸化水素系の腐蝕液、17は従来のフェリシアン化カリウム系の腐蝕液によるMoの切れ具合である。

第4図から、本発明による炭素繊維系の腐蝕液の切れ具合は、フェリシアン化カリウムを主成分とする腐蝕液程はシャープではないが、過酸化水素を主成分とする腐蝕液よりは、はるかにシャープに切れることがわかる。これら第4図の結果からも、本発明の腐蝕液は前記6つの必要機能中の④を充分に満足していることが判る。

また、本発明による腐蝕液で加工したMoゲートMo8ダイオードをBT処理して検討した結果、可動イオンの量は $10^{11}/cm^2$ 以下であることが判明した。したがって実効上可動イオンによる汚染も考えられないことになり、前記6つの必要機能中

(9)

10

15

20

カリウムによるものである。前記および第1図から、本発明の腐蝕液の腐蝕速度が従来のものに比して有効性をもって大きいことがわかり、前記6つの必要な機能中の③を満足することが立証できる。

第2図は、炭素繊維0.1重量%水溶液の濃度と腐蝕速度の関係を示す。濃度を高くすると腐蝕速度は増加するが、レジストの接着性が悪くなり、切れ具合が悪くなる傾向がある。100℃以下の温度で手頃な腐蝕速度が得られるので、益々的規模で使用する上で大変好都合である。

第3図は、集積回路等に於て微細加工が如何にシャープにされているかの切れ具合の評価法の一例を説明するための模式的概念図である。第3図の11はMo配線部、12は SiO_2 膜、13は基板Siである。図において長さ方向、すなわちCDの長さを10μmにした時の凹凸の数をN個、凹凸のゆきを $\Delta x/2(Å)$ とすると、Nが小さい程、また Δx が小さい程切れ具合が良く、シャープであると言える。第3図の場合但しここで Δx とは

(8)

の⑥を完全に満足していることが立証された。

以上本発明の腐蝕液を用いれば①Mo以外のSi、 SiO_2 、 SiN_4 等は腐蝕しない。②レジストも腐蝕しない。③また腐蝕液の取り扱いも容易であり、腐蝕過程設備もMoを処理する重金属の回収装置のみでよかつた。また炭素は導電率の食品や家庭用の常備品にも広く用いられており、本腐蝕液が沸水中に漏入した場合沈降等によって希薄化されると考えると、100ppm程度以下になり有効になることはない。④Moの腐蝕速度が大きく、Mo膜を除去するのに従来よりも短時間で済む。⑤また、片側サイドエッテ量は膜厚の60～70%であり、十分微細に加工でき、かつ切れ具合も十分シャープなものであった。⑥可動イオンによる汚染は、 $10^{11}/cm^2$ 以下であり、汚染は考えられない。等の効果が期待できる。

またアンモニアを加えると、第5図にも示したように、反応が抑制されるため、腐蝕速度を小さくして反応の耐薬性をよくすることも可能である。

本発明において、炭素成の濃度は、前記腐蝕液

(10)

に必要な濃度の内、腐蝕速度および切れ具合の良さで上級および下級が決まる。これらの上級及び下級は、元素鋼の倍率として何を選択するかによってもその腐蝕速度は変化するが、一般的には元素鋼の濃度を 0.1 肉量% ~ 5 肉量% 程度に選ぶと適当である。また本実施例ではエチルアルコールを用いたが、その他メチルアルコール、プロピルアルコール等の 1 酒アルコール、フェノール、エーテル、エチレングリコール等の多価アルコールおよびそのエーテルでも有効である。

5

10

簡単な 図面の説明

第 1 図は従来例と本発明の一実施例について、Mo の腐蝕速度 ($\text{Å}/\text{分}$) と主成分濃度の関係を示す図である。

1. 本発明による元素鋼系の腐蝕液、
2. 従来の過酸化水素系の腐蝕液、
3. 従来のフェリシアン化カリウム系の腐蝕液、

第 2 図は本発明の一実施例として元素酸 1.0 肉量% 水溶液による Mo の腐蝕速度 ($\text{Å}/\text{分}$) と成績の関係を示す図である。

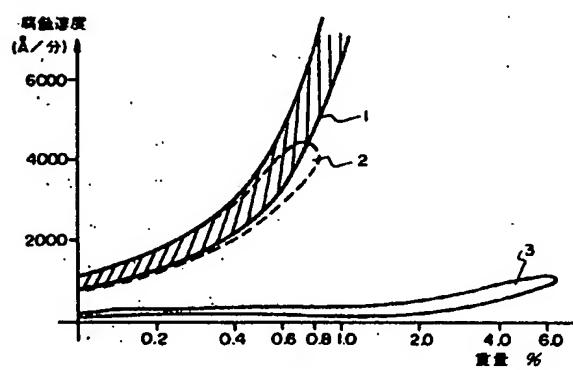
(11)

代理人 介理士 内原 音

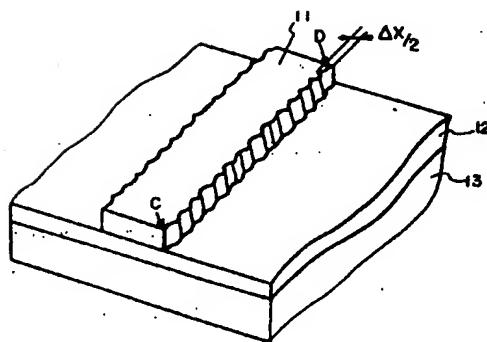
特開昭 56-47571(4)
示す図である。第 3 図及び第 4 図は切れ具合を説明するための図である。11. Mo 12. SiO₂ 粉
13. 基板 81 15. 本発明による元素鋼系の腐蝕液、
16. 従来の過酸化水素系の腐蝕液、17. 従来のフ
ェリシアン化カリウム系の腐蝕液。第 5 図はア
ンモニア 0.5 % 水溶液の元素鋼濃度と Mo の腐蝕速
度の関係を示す図である。

5

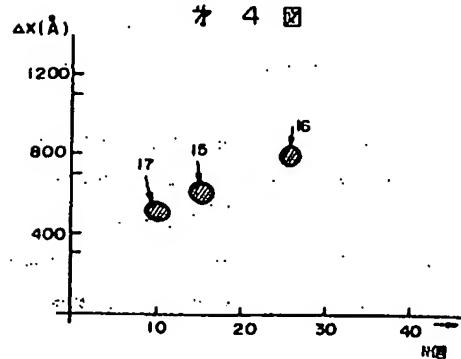
第 1 図



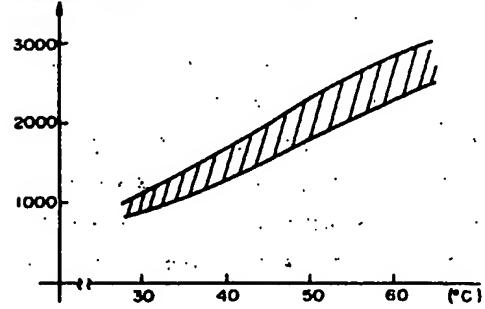
第 3 図



第 4 図



第 2 図



力 5 図

